



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨7 EP 0 928 296 B 1

⑩ DE 697 08 896 T 2

⑤1 Int. Cl.7:
C 08 F 4/00
C 07 C 255/11
C 07 C 255/46

②1	Deutsches Aktenzeichen:	697 08 896.0
⑧6	PCT-Aktenzeichen:	PCT/EP97/05009
⑨6	Europäisches Aktenzeichen:	97 910 285.2
⑧7	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 98/13392
⑧6	PCT-Anmeldetag:	11. 9. 1997
⑧7	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	2. 4. 1998
⑨7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	14. 7. 1999
⑨7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	5. 12. 2001
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	20. 6. 2002

3

③0 Unionspriorität:
96202676 25. 09. 1996 EP

⑦3 Patentinhaber:
Akzo Nobel N.V., Arnhem/Arnhem, NL

⑦4 Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

③4 Benannte Vertragstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL,
PT, SE

⑦2 Erfinder:
VERTOMMEN, Louis, Luc, NL-6931 VJ Westervoort,
NL; VAN DEN HAAK, Jan, Hendrik, NL-6921 SE
Duiven, NL; HOPE, Peter, Nethergate Cottage,
Merseyside L37 7A2, GB; LACROIX, Pascale,
Christine, NL-7391 WK Twello, NL; MEIJER, John,
NL-7415 ES Deventer, NL; TALMA, Gerardus, Auke,
NL-7437 AT Bathmen, NL

⑤4 NITROSO VERBINDUNGEN ZUR PSEUDO-LEBENDEN RADIKALPOLYMERISATION

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 08 896 T 2

DE 697 08 896 T 2

Anmeldungs-Nr. 97 910 285.2
Veröffentlichungs-Nr.

WK

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von NO-Verbindungen als Initiator in radikalischen pseudo-lebenden Polymerisationsverfahren sowie Polymere, die in solchen Verfahren hergestellt werden, und bestimmte neue NO-Verbindungen.

Derzeit untersuchen zahlreiche Institute sogenannte "pseudo-lebende Polymerisations"verfahren. Solche Polymerisationsverfahren ermöglichen die Herstellung von Polymeren mit einer sehr engen Molmassenverteilung sowie von speziellen Blockcopolymeren. Lebende Polymerisationsverfahren sind seit langem aus ionischen Verfahren bekannt, wie die anionische Polymerisation von Styrol. Es besteht ein großes Interesse an (pseudo)-lebenden Polymerisationen unter Verwendung von Radikalen, weil solche Polymerisationen viele der Probleme nicht erleiden würden, die mit lebenden ionischen Polymerisationen verbunden sind, z.B. die Notwendigkeit der Verwendung von Reaktanten einer sehr hohen Reinheit, um ein Vergiften des reaktiven Zentrums zu vermeiden.

Der derzeitige Stand der Technik von (pseudo)-lebenden Polymerisationsverfahren, die Radikale einbeziehen, erfordert typischerweise die Verwendung eines "stabilen Radikalagens" in Kombination mit einem Initiator, wie z.B. in den kürzlich erteilten Patenten US 5 498 679, US 5 449 724, US 5 412 047 und US 5 312 871 sowie den Patentanmeldungen WO 95/26987 und WO 94/11412 beschrieben ist. Die stabilen Radikale der Wahl sind üblicherweise Verbindungen, die stabile Stickoxid ("nitroxide")-

Radikale besitzen. Die Synthese solcher stabilen Radikal-Agentien ist - wie z.B. in *Macromolecules* **1996**, 29, 3323-3325 beschrieben ist - jedoch mühsam, und die so erhaltenen Stickoxid-Radikale sind ziemlich kostspielig. Der Initiator in solchen Verfahren des Standes der Technik wird typischerweise in einer solchen Menge verwendet, dass das Verhältnis von radikalischem Agens zu der Menge der Radikale, die durch den Initiator erzeugt werden, nicht eins ist; siehe z.B. WO 94/11412, und es finden viele Nebenreaktionen statt, was sowohl zu unerwünschten Nebenprodukten als auch einer reduzierten Initiatorintensität führt. Die reduzierte Initiatorintensität wird oft durch die Verwendung eines Überschusses dieses Produkts ausgeglichen, mit all den damit verbundenen Nachteilen.

Als eine Verbesserung dieser bekannten pseudo-lebenden Polymerisationsverfahren beschreibt US 4 581 429, wie stabile radikalische Stickoxid-Verbindungen mit Azoinitiatoren oder mit ungesättigten Verbindungen in Kombination mit einem Initiator umgesetzt werden können. Die sich ergebenden Alkoxyamine können in Reaktionen verwendet werden, die als "Wachstum-gesteuerte, radikalische Polymerisations"-Reaktionen einer "lebenden" Natur bezeichnet werden. Dieses Konzept wurde in *Macromolecules* **1995**, 28, 8722-8728 und *Macromolecules* **1996**, 29, 5246-5254 weiterentwickelt, wo gezeigt wird, "wie die Alkoxyamin-Struktur die C-O-Bindungsstärke bestimmt, und was für diese Spezies erforderlich ist, um erfolgreiche Initiatoren der lebenden radikalischen Polymerisation zu sein". In dem ersten Artikel wird offenbart, dass elektronenspendende oder elektronenziehende Gruppen, - d.h. elektronenspendend oder elektronenziehend in Bezug auf Alkylgruppen - am Stickoxid unerwünscht sind, da es "unwahrscheinlich ist, dass sie bei der lebenden Polymerisation brauchbar sind". Die Untersuchung der offenbarten Alkoxyamin-Verbindungen zeigte, dass sie bei der Polymerisation nicht zur vollen Befriedigung agierten. Insbesondere war es erforderlich, sowohl die Polymerausbeute als auch die Steuerung der Molmasse dieses Polymers zu

verbessern. Auch konnten nicht alle erwünschten Monomere in kontrollierter Weise polymerisiert werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren und NO-Verbindungen, die dazu dienen, die Nachteile, welche für derzeitige Polymerisationsverfahren und bestehende NO-Verbindungen berichtet werden, zu vermeiden oder zu minimieren.

Demgemäß besteht die primäre Aufgabe der Erfindung darin, ein pseudo-lebendes Polymerisationsverfahren bereitzustellen, in dem spezielle NO-Verbindungen mit einem oder mehreren verschiedenen Monomeren unter anschließender Polymerisation bei einer Vielfalt von Temperaturen kombiniert werden.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein ökonomisches Polymerisationsverfahren bereitzustellen, in dem keine zusätzlichen Initiatoren verwendet werden und kein Kettenübertragungsmittel oder andere Mittel notwendig sind, um Polymere mit einer gesteuerten Molmasse in hohen Ausbeuten herzustellen.

Eine dritte Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren unter Verwendung von NO-Verbindungen in pseudo-lebenden Polymerisationsverfahren bereitzustellen. Diese Copolymere können z.B. Block-, Stern- und/oder Kamm-Copolymere sein.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, bestimmte NO-Verbindungen bereitzustellen, die als Initer in pseudo-lebenden Polymerisationsverfahren verwendet werden können, in denen eine Vielfalt von Monomeren unter exakter Steuerung der Molmasse des herzustellenden Polymers

bei verschiedenen Temperaturen in hohen Ausbeuten polymerisiert werden kann, wobei sich die NO-Verbindungen leicht herstellen lassen.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Polymer bereitzustellen, dass aufgrund der NO-Endgruppe des Polymers leicht in seine monomere Verbindung (seine monomeren Verbindungen) recycelt werden kann. Dies ermöglicht es, dass die Polymere bei ziemlich niedrigen Temperaturen ohne Zugabe von Hochtemperatur-Initiatoren recycelt werden können, wodurch ein wirtschaftlicheres und umweltfreundlicheres Recyclingverfahren ermöglicht wird.

Diese und andere Aspekte der Erfindung werden nachstehend ausführlicher beschrieben.

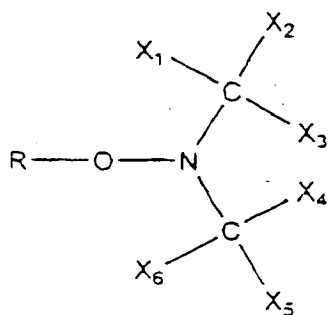
Beschreibung der Erfindung

Der hierin verwendete Ausdruck "pseudo-lebendes Polymerisationsverfahren" bedeutet ein radikalisches Polymerisationsverfahren, in dem ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere durch wenigstens einen Initer polymerisiert werden. Gemäß einer nichteinschränkenden Theorie hängt die Polymerisationskinetik in diesen neuen Verfahren unter anderem von der thermischen Zersetzungsgeschwindigkeit des verwendeten Initers ab. Es ist festzustellen, dass die Polymerisation nicht von vollkommen "lebender" Natur ist. Auch wurde beobachtet, dass diese Polymerisationskinetik mit derjenigen konventioneller "pseudo-lebender" Verfahren nicht notwendigerweise identisch ist.

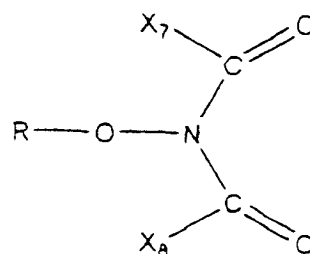
Der hierin verwendete Ausdruck "Initer" definiert NO-Verbindungen einer speziellen, nachstehend definierten Struktur. Solche NO-Verbindungen werden hier als Initer bezeichnet, denn es wird angenommen, dass das bei der Zersetzung gebildete Kohlenstoffradikal die Polymerisation initiiert, während das Stickoxid-Radikal die wachsende Kette terminiert. Ohne die

Erfindung auf eine solche Theorie zu beschränken, wird ferner angenommen, dass die Terminierungsreaktion bei der Polymerisationstemperatur reversibel ist, so dass Monomere zwischen der letzten Monomereinheit und dem Stickoxidrest des Initiators eingefügt werden können.

Die erste Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf ein Polymerisationsverfahren, in dem wenigstens eine NO-Verbindung, die wenigstens einen Rest gemäß den Formeln (I) oder (II):



I)



II)

aufweist, worin

- R eine Gruppe darstellt, die wenigstens ein Kohlenstoffatom aufweist und derartig ist, dass das Radikal $R\cdot$ zur Initiierung der radikalischen Polymerisation ungesättigter Monomere befähigt ist;
- höchstens fünf der durch X_1 - X_6 dargestellten Gruppen einander gleich sind oder unterschiedliche geradkettige oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte (Cyclo)-alkylgruppen sind, während zwei oder mehrere der Gruppen X_1 - X_6 verbunden sein können, um cyclische Strukturen zu bilden;
- die komplementären Gruppen X_1 bis X_6 funktionelle Gruppen sind, die aus substituierten oder unsubstituierten Phenyl-, Cyano-, Ether-, Hydroxy-, Nitro-, Dialkoxyphosphonyl- und Carbonyl-enthaltenden Gruppen ausgewählt sind, oder alter-

nativ dazu $-CX_1X_2X_3$ und/oder $-CX_4X_5X_6$ eine Phenylgruppe darstellen;

- X_7 und X_8 unabhängig voneinander aus Alkyl, Aryl, Alkaryl und Aralkyl ausgewählt sind, wobei X_7 gegebenenfalls mit X_8 verbunden ist, um überbrückte Strukturen zu bilden; mit einer zu polymerisierenden, ethylenisch ungesättigten Monomierzusammensetzung kombiniert wird.

Bevorzugte Beispiele von Carbonyl-enthaltenden, funktionellen Gruppen sind Ester-, Carboxyalkyl-, Aldehyd-, Anhydrid- und Ketoalkylgruppen.

Obwohl X_1-X_6 unter Bildung cyclischer Strukturen verbunden sein können, werden sie vorzugsweise nicht auf derartige Weise verbunden. Auch wird es bevorzugt, dass jedes von X_1-X_8 weniger als 30 Kohlenstoffatome enthält. Mehr bevorzugt enthält jedes von X_1-X_8 weniger als 10 Kohlenstoffatome, um Initer mit niedriger Molmasse zu bilden. Am meisten bevorzugt sind höchstens 5 von X_1-X_6 unabhängig voneinander aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl und Cyclohexyl ausgewählt. X_7 und X_8 sind vorzugsweise verbunden. Mehr bevorzugt sind X_7 und X_8 Teil einer substituierten oder unsubstituierten Phenyl- oder Naphthylgruppe. Am meisten bevorzugt sind X_7 und X_8 Teil einer Phenylgruppe.

Aromat

Konjugiertes Aromat. System (für II)

Weiterhin wird es bevorzugt, dass das Verfahren Initer mit einem Rest der Formeln I oder II beinhaltet, wobei die funktionelle Gruppe aus Phenyl, Cyano, Dialkoxyphosphonyl, Carboxyalkyl und Ester ausgewählt ist. Mehr bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem der Initer eine Cyano-, Phenyl-, Ester- oder Dialkoxyphosphonylgruppe besitzt. Noch mehr bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem der Initer eine Cyano- oder Phenylgruppe besitzt. Am meisten bevorzugt ist ein Verfahren mit wenigstens einem Initer, der einen Cyanorest aufweist. Vorzugsweise können diese Initer hergestellt

werden, ohne dass toxische Nebenprodukte gebildet werden. Diesbezüglich ist festzustellen, dass Initer, die sich von 2,2'-Azobis(isobutyronitril) ableiten, weniger bevorzugt werden, weil das Toxin Tetramethylsuccinonitril ein bekanntes Zersetzungsprodukt dieses Materials ist.

Nichteinschränkende Beispiele funktioneller Gruppen des Initers schließen ferner Methylether, Ethylether, Propylether, Butylether, Poly(alkylether), Methylketon, Ethylketon, Propylketon, Isopropylketon, Butylketon, Isobutylketon, tert-Butylketon, Diethoxyphosphonyl, Ethoxypropoxyphosphonyl, Dipropoxyphosphonyl, Dibutoxyphosphonyl, Diisobutoxyphosphonyl, $-C(O)OCH_3$, $-C(O)OC_2H_5$ und C_1 - C_{20} -Carbonsäureester ein.

Die Gruppe R kann eine oder mehrere $ONC(X_{1-3})C(X_{4-6})$ -Funktionen tragen, so lange jedes der Radikale R, die bei der Spaltung einer oder mehrerer R-O-Bindungen gebildet werden, befähigt ist, die radikalische Polymerisation eines ungesättigten Monomers zu initiieren. Weiterhin wird es in erster Linie bevorzugt, dass R keine polymere Struktur aufweist, was bedeutet, dass R vorzugsweise nicht mehr als etwa 4 Repetiereinheiten umfasst, die durch radikalische Polymerisation eines oder mehrerer ungesättigter Polymere eingefügt werden. Vorzugsweise enthält R nicht mehr als zwei solcher Repetiereinheiten. Am meisten bevorzugt werden Verbindungen, worin R gleich $C(X_{1-3})$ oder $C(X_{4-6})$ ist. Jedoch kann das Polymer, das sich aus dem Polymerisationsverfahren ergibt, erneut als Initer gemäß der Erfindung verwendet werden. Deshalb ist R nicht auf eine nichtpolymere Gruppe beschränkt.

Die NO-Verbindungen können bei verschiedenen Temperaturen verwendet werden, wobei die Auswahl der NO-Verbindung von der erwünschten Polymerisationstemperatur abhängt. Diesbezüglich ist festzustellen, dass radikalische Polymerisationsreaktionen von (Meth)acrylmonomeren typischerweise bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden als

(Co)polymerisationen, die ein Styrolmonomer beinhalten. Für andere regulär verwendete Monomere sind geeignete Polymerisationstemperaturen auch wohlbekannt. Die NO-Verbindung der Wahl hat eine akzeptierbare Zersetzungsgeschwindigkeit bei der erwünschten Polymerisationstemperatur, die im allgemeinen zwischen 50 und 180 °C liegt. Aus *Macromolecules* **1995**, 28, 8722-8728 ist z.B. bekannt, dass die Verwendung von elektronenziehenden, funktionellen Gruppen die RO-Bindung stabilisiert, während elektronenspendende, funktionelle Gruppen dieselbe schwächen. Mit diesen Informationen und der Lehre dieses Dokuments hat der Fachmann kein Problem, geeignete Typen und eine geeignete Anzahl von funktionellen Gruppen auszuwählen, um brauchbare NO-Verbindungen zu erhalten. Vor der Durchführung eigentlicher Polymerisationsversuche kann die Halbwertszeit der NO-Verbindung auf eine oder mehrere wohlbekannte Arten bestimmt werden.

Die Erfindung ist nicht auf die alleinige Verwendung der NO-Verbindungen beschränkt. Die Kombination einer solchen NO-Verbindung mit Additiven, die deren Zersetzung katalysieren, ist auch eingeschlossen.

Vorzugsweise ergibt das Verfahren gemäß der Erfindung Polymere mit einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n), das nahe bei dem theoretischen Wert (M_{th}) liegt, der aus $[Monomer]/[Initer] \cdot M_{Monomer}$ berechnet wird. Insbesondere wird es bevorzugt, dass M_n M_{th} nicht um das 15fache übersteigt. Am meisten bevorzugt wird ein Verfahren, in dem M_n kleiner als das fünffache von M_{th} ist.

Die ethylenisch ungesättigten Monomere, die durch die NO-Verbindungen polymerisiert und/oder copolymerisiert werden können, schließen Styrol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, Chlormethylstyrol, Acrylsäure, Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester der Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Ester der Maleinsäure, Fumarsäure, Ester der

Fumarsäure, Acrylnitril, Vinylpyridin, Isopren, Butadien, Triene, Styrolphosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Styrolphosphonsäureester, Vinylphosphonsäureester, Maleimide, Citraconimide, Itaconimide und Vinylacetat ein. Auch Derivate dieser Monomere, die z.B. durch Substitution eines Protons durch eine funktionelle Gruppe erhalten werden, können verwendet werden. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen schließen Halogen, Hydroxy, Amino, Methoxy, Nitro, Carboxy und Cyano ein, die Erfindung ist aber nicht auf dieselben beschränkt.

In einer zweiten Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren, indem ein Initer gemäß den Formeln (I) oder (II) mit einer Monomer-Zusammensetzung kombiniert wird, um (Co)polymere mit einer gesteuerten Molmasse in guter Ausbeute herzustellen, ohne dass zusätzliche radikal erzeugende Spezies oder Kettenübertragungsmittel, die aus klassischen, radikalischen Polymerisationsverfahren bekannt sind, in das Verfahren eingeführt werden. Beispiele radikal erzeugender Spezies schließen organische Peroxide, Azo-Initiatoren und UV-Initiatoren ein. Die Verwendung eines oder mehrerer Initer mit wenigstens einem Rest gemäß den Formeln (I) oder (II) in Polymerisationsverfahren erübrigt solche radikal erzeugende Spezies oder Kettenübertragungsmittel, weil sie eine sehr große Polymerisationsrate ermöglicht, während der Polymerisationsgrad (die Anzahl der polymerisierten Monomereinheiten im fertigen Polymer) eng bei dem berechneten Wert des Stoffmengenverhältnisses von Monomer zu Initer bleibt. Die Dispersität der Molmassenverteilung des Polymers wird typischerweise nicht - wie bei lebenden Polymerisationen - nahe bei 1 sein, sondern kann z.B. von 1,4 bis 2,7 variieren. Dieser Bereich dient nur als Richtwert, insbesondere, wenn Blockcopolymere durch aufeinanderfolgende Zugabe von Monomeren hergestellt werden, werden höhere Dispersitätswerte beobachtet.

Sollte die Molmasse des Polymers und/oder dessen Dispersität zu hoch zu werden, z.B. wenn eine übermäßige thermische Polymerisation eines oder mehrerer der Monomere stattfindet, dann kann der Initer mit einem stabilen radikalischen Agens kombiniert werden. In einem solchen Fall hat das stabile radikalische Agens vorzugsweise die gleiche Struktur wie das Stickoxid-Radikal, das sich aus der thermischen Zersetzung der NO-Verbindung gemäß der Erfindung ergibt.

In einer dritten Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf Polymere, die durch Polymerisationsverfahren gemäß der Erfindung erhältlich sind und die eine Alkoxyaminendgruppe aufweisen, wobei diese Endgruppe die Strukturen $-\text{ON}(\text{CX}_1\text{X}_2\text{X}_3(\text{CX}_4\text{X}_5\text{X}_6$ oder $-\text{ON}(\text{C}(\text{O})\text{X}_7)\text{C}(\text{O})\text{X}_8$ aufweist, worin X_1 - X_8 wie oben definiert sind. Demgemäß sind diese Polymere selbst Initer gemäß der Erfindung. Folglich können sie in weiteren pseudo-lebenden Polymerisationsverfahren verwendet werden, um z.B. Blockcopolymere herzustellen. Bevor die Polymere auf derartige Weise verwendet werden, können sie zuerst gesammelt, gereinigt und getrocknet werden. Vorzugsweise kann jedoch das frische Monomer oder eine Monomermischung direkt zu der Reaktionsmischung gegeben werden, wenn sie das erwünschte Polymer enthält, z.B. wenn eine erwünschte Umwandlung, z.B. 90 Gew.-% (%w/w), des ersten Monomers oder der Monomermischung erreicht ist. In Abhängigkeit von der Reaktionskinetik der darin verwickelten Monomere kann das gleichzeitige Vorliegen von zwei oder mehr Monomeren eine Monomerverteilung im wachsenden Polymersegment von statistischer oder regelmäßigerer (z.B. alternierender) Natur ergeben. Auf diese Weise ist es möglich, auf ökonomische Weise (Block)copolymere von variierender Natur herzustellen. Da das erhaltene (Block)copolymer wiederum ein Initer gemäß der Erfindung ist, sind nachfolgende Polymerisationsschritte möglich. Vorzugsweise sind die Initer gemäß der Erfindung jedoch Materialien mit niedriger Molmasse. Mehr bevorzugt haben solche Initer weniger als vier Monomer-Repetiereinheiten, da sich solche Produk-

te leichter handhaben lassen. Mit den Initern und dem Verfahren gemäß der Erfindung kann man Blockcopolymere mit speziell konstruierten Blockzusammensetzungen und -sequenzen herstellen, was Materialien mit speziellen Eigenschaften ergibt. Sie können z.B. als Kompatibilisierungsmittel, Kuppler, Dispergiermittel für gefüllte Thermoplaste und SiO_2 -gefüllten Kautschuk, lebende Gleitmittel, schlagzähmachende Hilfsstoffe, antistatische Mittel, Schlichtemittel, Emulgatoren/Tenside, Pigment-Dispergiermittel, Gleitmittel, Verfahrenshilfsmittel, Verdickungsmittel, Klebstoffe, Öladditive und/oder Additive zur Konservierung und zum Härten von Holz verwendet werden.

In einer weiteren Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf spezielle NO-Verbindungen, die wenigstens einen Rest der Formel (I) enthalten, welche zur Verwendung in dem Polymerisationsverfahren gemäß der Erfindung hervorragend geeignet sind, worin

- R eine Gruppe darstellt, die wenigstens ein Kohlenstoffatom aufweist und derartig ist, dass das Radikal $\text{R}\cdot$ zur Initiierung der radikalischen Polymerisation ungesättigter Monomere befähigt ist;
- höchstens fünf der durch X_1 - X_6 dargestellten Gruppen einander gleich sind oder unterschiedliche geradkettige oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte (Cyclo)-alkylgruppen sind, während zwei oder mehrere der Gruppen verbunden sein können, um cyclische Strukturen zu bilden;
- die komplementären Gruppen X_1 bis X_6 funktionelle Gruppen sind, die aus substituierten oder unsubstituierten Phenyl-, Cyano-, Ether-, Hydroxy-, Nitro-, Dialkoxyposphonyl- und Carbonyl-enthaltenden Gruppen, wie Ester-, Carboxyalkyl-, Aldehyd-, Anhydrid- und Ketoalk(ar)yl-Gruppen ausgewählt sind, und

- R nicht polymer ist, wenn $-N(CX_1X_2X_3)CX_4X_5X_6$ 2,5-Dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidin-1- ist;

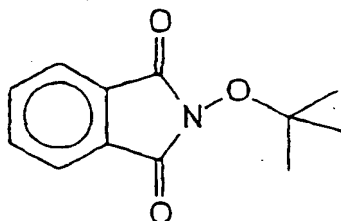
mit der Maßgabe, dass die NO-Verbindung nicht tris(2-Cyano-2-propyl)hydroxylamin, tris(2-Carboxyethyl-2-propyl)hydroxylamin, tris(1-Cyanocyclohexyl)hydroxylamin und/oder tris(2-Carboxymethyl-2-propyl)hydroxylamin ist.

Im übrigen ist festzustellen, dass spezielle Alkoxyamine bekannt sind, die in US 4 581 429 nicht erwähnt werden. Gingras und Waters beschreiben die Herstellung von tris(2-Cyano-2-propyl)hydroxylamin in *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1920-1924. Tris(2-carboxymethyl-2-propyl)hydroxylamin wird synthetisiert, wie von Boyd in *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2050 beschrieben wird, und tris(2-Carboxyethyl-2-propyl)hydroxylamin wird synthetisiert, wie von Masui in *Tetrahedron*, **1965**, 21, 2831 beschrieben wird. Auch die in *Macromolecules* **1996**, 29, 3323-3325 und in *J.M.S.Rev. Macromol Chem. Phys*, **1994**, 34(2), 288-289 erwähnten Polymere sind zufällige Vorwegnahmen einiger Initer gemäß der Erfindung.

Nach der thermischen Zersetzung, bei der die R-O-Bindung gespalten wird, bilden die NO-Verbindungen gemäß der Formel (I) zwei Radikale. Das Kohlenstoffradikal $R\cdot$ kann eine Polymerisationsreaktion initiieren. Während einer solchen Polymerisation terminiert jedoch das Stickoxid-Radikal die wachsende Kette, wobei ein neuer Initer gebildet wird, der wiederum thermisch labil ist und in die nachfolgenden Polymerisationsreaktionen hineingezogen werden kann. Auf diese Weise findet eine pseudo-lebende, radikalische Polymerisation statt, in der monomere Einheiten an dem Stickoxid-terminierten Ende des Polymers eingefügt werden. Aufgrund der Natur eines solchen Verfahrens hat das gebildete Polymer eine Polydispersität (D) von typischerweise größer als 1 (1,0), wobei die Dispersität in regulären pseudo-lebenden Polymerisationsreaktionen beobachtet wird.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung können auf verschiedenartige konventionelle Weisen hergestellt werden. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Reaktion von Kohlenstoffradikalen und Stickoxid (NO), die seit 1954 bekannt ist (siehe z.B. *J. Chem. Soc.* **1954**, 1920-1924), einen sehr ökonomischen Weg zu wirksamen Initern ergibt. Die Reaktionspartner und Reaktionsbedingungen werden so ausgewählt, dass während der Synthese wenigstens eines der zwei Kohlenstoffradikale, das an das Stickstoffatom gebunden ist, eine funktionelle Gruppe trägt. Dies lässt sich sehr leicht erreichen, indem man die richtige Konzentration einer oder mehrerer der funktionelle Gruppen tragenden Kohlenstoffradikal-Vorstufen auswählt. Vorzugsweise wird das funktionelle Gruppen tragende Kohlenstoffradikal durch die Zersetzung eines oder mehrerer geeigneter Azo-, C-C- oder anderer Initiatoren, wie Diacylperoxide, mit einer hohen Decarboxylierungsgeschwindigkeit erhalten. In Abhängigkeit von der Verwendung des Initers kann es vorteilhaft sein, nur einen Typ von Kohlenstoffradikal (das eine funktionelle Gruppe enthält) mit dem NO-Gas umzusetzen.

Alternativ dazu können Verbindungen gemäß der Erfindung durch die wohlbekannte Umsetzung einer Nitroso-Verbindung unter dem Einfluss von Wärme oder mit Kohlenstoffradikalen hergestellt werden. In Abhängigkeit von der Struktur der Nitroso-Verbindung hat der Fachmann kein Problem, eine geeignete Kohlenstoffradikal-erzeugende Spezies auszuwählen, um zu Verbindungen gemäß der Erfindung zu gelangen. Ein Beispiel eines solchen Verfahrens ist die Herstellung von N-tert.-Butoxyphthalimid (BuPI) gemäß der Formel (II) und der Struktur:



wie von T. Kolasa, A. Chimiak und A. Kitowski in *J. Prakt. Chem.*, **1975**, 317, 252-256 beschrieben ist.

Die (Block)copolymere, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, können ziemlich leicht zu Fragmenten niedriger Molmasse recycelt werden. Im Gegensatz zu derzeitigen Recyclingverfahren, die z.B. aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 273 274 und der nicht vorveröffentlichten Europäischen Patentanmeldung 96 202 111.9, angemeldet am 25. Juli 1996 bekannt sind, werden große Mengen von Verbindungen, die zur Erzeugung von Radikalen befähigt sind, und sehr hohe Temperaturen nicht benötigt. Die Fragmente niedriger Molmasse, die gebildet werden, können als Brennstoff verwendet werden. Folglich können die (Block)copolymere gemäß der Erfindung unter Verwendung von weniger Energie und ohne Verwendung spezieller Additive recycelt werden. Vorzugsweise wird die Temperatur in diesem Recyclingverfahren bei weniger als 300 °C gehalten.

Die Erfindung wird ferner durch die folgenden Beispiele erläutert.

Versuche

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Chemikalien waren alle analysenrein, falls nichts Anderweitiges angegeben ist. Styrol und 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) wurden von Baker (Baker PA grade) bereitgestellt. Durch eine Behandlung mit einer alkalischen Al_2O_3 -Säule wurde Styrol vom Inhibitor befreit. Methylmethacrylat (MMA), 2,2,6,6-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (TEMPO®) und (+)-Campfersulfonsäure (CSA), ein Agens, dass die thermische Polymerisation in pseudo-lebenden, radikalischen Polymerisationen reduzieren soll, wurden von Aldrich bereitgestellt, Perkadox® AIBN (2,2'-Azobis[isobutyronitril], Perkadox® AMBN (2,2'-Azobis[2-methylbutyronitril]) und alle anderen Initiatoren wurden von Akzo Nobel bereitgestellt oder synthetisiert, wie in der verfügbaren

Dokumentation niedergelegt ist. NO-Gas wurde von Indugas bereitgestellt. Tinuvin® 123 ist ein Produkt von Ciba-Geigy.

Cumyl-TEMPO, das in den Vergleichsbeispielen verwendet wird, wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsweise von EP-A-0 309 402, Beispiel 63 synthetisiert. Insbesondere wurden 0,454 mol tert-Butylhydroperoxid 5 Stunden lang zu einer am Rückfluss siedenden Lösung (atmosphärischer Druck) von 0,14 mol Tetramethylpiperidin, 1,582 mol Cumol und 4 mmol MoO_3 dosiert, und die Mischung wurde weiterhin 12 Stunden lang bei dieser Temperatur umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Autoklaven 4 Stunden lang mit 0,17 mol di-tert.-Butylperoxid bei 140 °C umgesetzt. Cumol wurde unter Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt, und Cumyl-TEMPO wurde durch Kristallisation erhalten.

Für in verschlossenen Röhren durchgeführte Polymerisationen wurde die Reaktionsmischung durch wohlbekannte Gefrier-Auftautechniken entgast, wonach die Ampulle unter Vakuum verschlossen wurde. Für in einem offenen Kolben durchgeführte Polymerisationen wurde ein Dreihalskolben mit einem (Gas)einlass, einem Rührer und einem Kühler versehen. Die Inhaltsstoffe des Kolbens wurden vor und nach der Polymerisation mit Argon gespült.

Die Umwandlung von Monomer in Polymer wurde auf herkömmliche Weise durch Gaschromatographie (GC)-Analyse des Monomers bestimmt, wobei man Monochlorbenzol als inneren Standard verwendete. Proben wurden entweder durch Zerschneiden einer Ampulle oder durch einen der Hälse des Kolbens entnommen, wobei man eine Spritze verwendete. Die Reaktions-
teilnehmer wurden durch schnelles Kühlen abgeschreckt und in Dichlormethan (für GC-Analyse) oder THF (für Molmassenanalyse) gelöst.

Das Zahlenmittel der Molmasse (M_n), das Massenmittel der Molmasse (M_w) und die Dispersität (D) der Polymere wurden auf herkömmliche Weise mittels Ausschlusschromatographie analysiert, wobei die THF-Lösung als Eluierungsmittel verwendet wurde. Polystyrol-Standards wurden als Kalibrierungsstandards verwendet. Polymere wurden aus der Lösung durch Ausfällen in n-Pentan und anschließendes Trocknen im Vakuum bei 50 °C zu konstantem Gewicht (20-100 Stunden) isoliert.

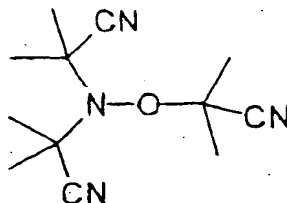
Polymere wurden durch 300 oder 400 MHz ^1H und 100 MHz ^{13}C NMR charakterisiert.

Es wurde kein Versuch unternommen, Ausbeuten zu optimieren.

Beispiel 1

Herstellung von NO-Verbindungen unter Verwendung von NO-Gas

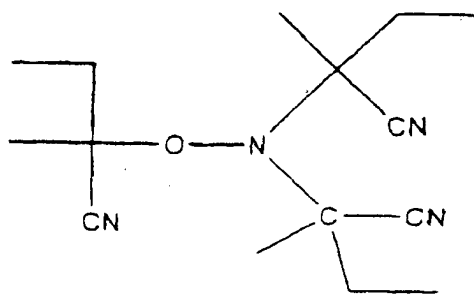
a) N,N,O-Tris(1-cyano-1-methylethyl)hydroxylamin ((IBN) $_3$ NO),



Eine Lösung von Perkadox AIBN (152,7 g, 0,93 mol) in 1500 ml Toluol wurde gerührt, mit Stickstoffgas gespült und auf 76 °C erwärmt. Ein Stickstoffmonoxidstrom (5 l/h) wurde durch die Lösung geleitet, und eine tiefgrünlich/blauere Farbe trat auf. Das Erwärmen wurde 2 Stunden bei 76 °C, 1 Stunde bei 82 °C, 30 Minuten bei 88 °C, 15 Minuten bei 94 °C und schließlich 15 Minuten bei 119 °C fortgesetzt, um eine vollständige Zersetzung des AIBN zu erreichen. Restliches Stickstoffmonoxid wurde durch Spülen der Reaktionsmischung mit Stickstoffgas entfernt, wobei sich an diesem Punkt die Verfärbung veränderte und eine gelbe Farbe auftrat. Das Lösungsmittel wurde in einem Rotationsverdampfer entfernt, und die

sich ergebende Lösung wurde einer Dampfdestillation unterzogen, um das Nebenprodukt Tetramethylsuccinonitril zu entfernen. Danach wurde die Wasser/Produkt-Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, und das Produkt wurde ausgefällt. Der Feststoff wurde durch Filtration entfernt, in Dichlormethan gelöst und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Verdampfung des Lösungsmittels ergab 84,3 g (58 %) eines gelben Feststoffs, das $(\text{IBN})_3\text{NO}$.

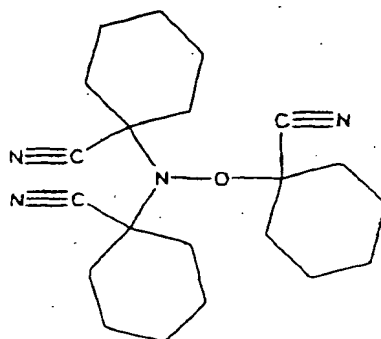
b) N,N,O-Tris(1-cyano-1-methylpropyl)hydroxylamin $((\text{MBN})_3\text{NO})$



Eine Lösung von Perkadox AMBN (178,8 g, 0,93 mol) in 1500 ml Toluol wurde gerührt, mit Stickstoffgas gespült und auf 76 °C erwärmt. Ein Stickstoffmonoxidstrom wurde durch die Lösung geleitet, und eine tiefgrünlich/blauere Farbe trat auf. Das Erwärmen wurde 2 Stunden bei 76 °C, 1 Stunde bei 82 °C, 30 Minuten bei 88 °C, 15 Minuten bei 94 °C und schließlich 15 Minuten bei 119 °C fortgesetzt, um eine vollständige Zersetzung des AMBN zu erreichen. Restliches Stickstoffmonoxid wurde durch Spülen der Reaktionsmischung mit Stickstoffgas entfernt, wobei sich an diesem Punkt die Verfärbung veränderte und eine gelbe Farbe auftrat. Das Lösungsmittel wurde unter Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt, und die sich ergebende Lösung wurde einer Dampfdestillation unterzogen, um das Nebenprodukt Hexan-3,4-dinitril zu entfernen. Danach wurde die Wasser/Produkt-Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Lösung wurde mit Ether extrahiert, und organische Schicht wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Verdampfung des

Lösungsmittels ergab 85,8 g (50 %) einer gelben Flüssigkeit, das $(\text{MBN})_3\text{NO}$.

c) N,N,O-Tris(1-cyano-1-cyclohexyl)hydroxylamin $((\text{CCH})_3\text{NO})$

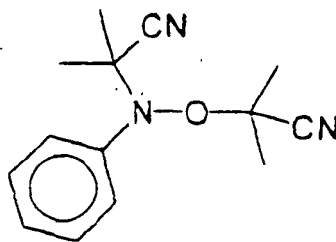


Eine Lösung von 30 g (0,123 mol) 1,1'-Azobis(1-cyanocyclohexan) in 130 ml Toluol wurde gerührt, mit Stickstoffgas gespült und auf 76 °C erwärmt. Ein Stickstoffmonoxidstrom (5 l/h) wurde durch die Lösung geleitet, bis eine konstante blaue Farbe auftrat. Das Erwärmen wurde 2 Stunden bei 100 °C, 1 Stunde bei 107 °C, 30 Minuten bei 112 °C, 15 Minuten bei 118 °C und schließlich 15 Minuten bei 125 °C fortgesetzt. Restliches Stickstoffmonoxid wurde durch Spülen der Reaktionsmischung mit Stickstoffgas entfernt. Das Lösungsmittel wurde in einem Rotationsverdampfer entfernt, und die sich ergebende Lösung wurde einer Dampfdestillation unterzogen, um das Nebenprodukt Di(cyclohexylnitril) zu entfernen. Danach wurde die Wasser/Produkt-Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, und das Produkt wurde ausgefällt. Dieser Feststoff wurde durch Filtration entfernt, in Dichlormethan gelöst und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Verdampfung des Lösungsmittels ergab 15,3 g (53 %) eines gebrochen weißen Pulvers, das $(\text{CCH})_3\text{NO}$.

Beispiel 2

Herstellung von NO-Verbindungen unter Inanspruchnahme von Nitroso-Verbindungen

bis(2-Cyano-2-propyl)-N-phenylhydroxylamin $((\text{IBN})_2\text{ArNO})$



Eine Suspension von Perkadox AIBN (65,6 g, 0,4 mol) in 100 ml Toluol wurde mit Hilfe einer Watson Marlow Pumpe zu einer bei atmosphärischem Druck am Rückfluss siedenden Lösung von Nitrosobenzol (21,4 g, 0,2 mol) in Toluol (400 ml) gegeben. Die Lösung verfärbte sich grünlich/blau. AIBN wurde während einer Zeitspanne von 80 Minuten zudosiert. Das Erwärmen wurde 1 Stunde fortgesetzt, um die Zersetzung des AIBN zu vervollständigen. Die Lösung wurde gelb. Nach der Dampfdestillation wurde der Rückstand zweimal in Ether umkristallisiert. Es wurden 16 g (35 %) eines gelben Pulvers erhalten.

Beispiel 3

Styrol in einer Konzentration von 4,1 mol/l in ODCB wurde 6 Stunden lang in einem offenen Rührtank unter Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 140 °C polymerisiert. $(\text{IBN})_3\text{NO}$ wurde in einer Konzentration von 0,087 mol/l verwendet, und CSA lag in einer Konzentration von 0,027 mol/l vor. Proben wurden alle 30 Minuten gezogen. Die Analysen der Proben ergaben die folgenden Ergebnisse:

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M_n (Dalton)
0	0	
30	30,1	1430
60	45,9	2120
90	56,9	2550
120	65,7	2950
150	71,8	3100
180	76,7	3310
210	80,3	3400
240	83,1	3520
270	85,4	3530
300	86,7	3680
330	88,1	3670
360	89,3	3670

Die Extrapolation von M_n auf 100 % Umwandlung ergibt Werte nahe beim theoretischen Wert für pseudo-lebende Polymerisationen, d.h. 4200 gegenüber $[M]/[I] \cdot M_{\text{Styrol}} = 4900$. Es wird angenommen, dass die Abweichung durch eine gewisse Polymerisation von Styrolmonomer genau zu Beginn des Polymerisationsverfahrens verursacht wird. Das Polymer wurde isoliert, und seine Charakterisierung zeigte, dass es die erwarteten bis(2-Cyano-2-propyl)hydroxylamin-Gruppen enthält.

Vergleichsbeispiel A

Styrol (Konzentration = 8,7 mol/l) wurde unter Verwendung von Dibenzoylperoxid (BPO) in einer Konzentration von 0,072 mol/l und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxy-Radikal (TEMPO) in einem offenen Kolben unter Argon bei 130 °C polymerisiert, wobei sich folgendes ergab:

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M_n (Dalton)	D
0	0		
60	39	6090	1,33
120	44	7350	1,35
180	47	8430	1,37
240	65	12 180	1,43
300	68	12 810	1,43
360	82	15 840	1,42

In dieser Polymerisation wurde unter Verwendung sowohl eines stabilen Radikal-Agens und als auch eines Initiators die Kinetik der pseudo-lebenden Polymerisation beobachtet. Dieses Polymer wurde auch nach dem Ausfällen analysiert. Die Tempo-Endgruppen sowie die Benzoyl-Endgruppen waren klar nachweisbar.

Beispiele 4 bis 8 und Vergleichsbeispiele B bis E

Pyrexrohre, die Styrol, eine NO-Verbindung und gegebenenfalls CSA und/oder ODCB enthalten, wurden unter Verwendung einer Gefrier-Auftautechnik entgast und unter Vakuum verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei 140 °C polymerisiert. Die Konzentration der NO-Verbindung wurde so ausgewählt, dass sich das angegebene theoretische Zahlenmittel der Molmasse (M_{th}) bei 100 % Monomerumwandlung ergibt. In den Beispielen 4 und 7 wurde Styrol mit ODCB in einem Verhältnis (gewichtsbezogen) von 50:50 vermischt. Die Umwandlung und die Molmasse (Verteilung) des Polymers wurden nach einer sechsständigen Reaktionszeit bestimmt, wobei sich die folgenden Ergebnisse ergaben:

Versuch	Initer	CSA (mol/l)	M _{th} (Dalton)	M _n (Dalton)	Umwandlung (% w/w)	D
4	BuPI	0,027	4000	50 300	30,1	n.b.
5	(IBN) ₂ ArNO	0,027	5000	30 000	97,5	2,2
6	(IBN) ₃ NO	0,027	5000	4800	98,2	3,3
7	(MBN) ₃ NO	0,027	4000	3600	100,0	1,7
8	(CCH) ₃ NO	0,053	4300	3875	98,6	2,3
B	keiner	0	—	143 400	90,9	2,4
C	keiner	0,027	—	173 000	37,1	3,1
D	Cumyl- TEMPO	0,053	5000	119 000	71,7	2,6
E	Tinuvin 123	0,053	1000	17 000	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Es ist klar ersichtlich, dass der ausgewählte Initer eine deutliche Wirkung auf die Molmasse des Polymers ausübt.

Beispiele 9 bis 11 und Vergleichsbeispiele F bis H

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei anstelle von Styrol Methylmethacrylat (MMA) (Konzentration = 9,3 mol/l) verwendet wurde. Initer wurden ausgesucht und in einer solchen Konzentration verwendet, dass sich ein Polymer mit M_{th} = 5000, mit der Ausnahme von M_{th} = 4000 im Beispiel 11, ergibt. CSA wurde in einer Konzentration von 0,027 mol/l in den Beispielen G und 9 bis 11 verwendet. CSA fehlte im Beispiel F. Im Beispiel 11 wurde das MMA mit ODCB in einem Verhältnis von 50:50 (gewichtsbezogen) vermischt. Nach einer sechsständigen Polymerisationszeit wurde folgendes beobachtet:

Versuch	Initer	M_n (Dalton)	Umwandlung (% w/w)	D
9	(IBN) ₂ ArNO	13 670	76,6	1,9
10	(IBN) ₃ NO	1892	79,4	2,6
11	(MBN) ₃ NO	3400	93,0	1,7
F	keiner	1 106 000	8,8	2,4
G	keiner	951 250	6,6	2,1
H	Cumyl-TEMPO	205 000	78,1	2,4

Wiederum ist der Einfluss der Initer gemäß der Erfindung sowohl auf die Umwandlungsrate als auch die Molmasse des Polymers stark ausgeprägt. Auch wurde beobachtet, dass die Verwendung von anderen auf TEMPO-basierenden Initern keine Steuerung des Molmasse erlaubte.

Beispiel 12

In verschlossenen Röhren wurde eine Lösung von 4,4 mol/l von MMA in ODCB 6 Stunden lang bei 140 °C polymerisiert. (IBN)₃NO wurde als Initer in einer Konzentration von 0,1 mol/l verwendet. CSA lag in einer Konzentration von 0,027 mol/l vor. Das sich ergebende Polymer wurde isoliert und durch ¹H NMR gekennzeichnet.

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M_n (Dalton)	D
0	1,5	—	
45	84,3	2560	1,7
90	84,5	2545	1,7
135	84,4	2520	1,7
180	84,1	2550	1,7
225	84,6	2580	1,7
270	84,6	2565	1,7
315	84,3	2640	1,7
360	84,3	2615	1,7

Die Polymerisationsraten waren außergewöhnlich hoch. Wie in den Beispielen 10 und 11 wurde eine Molmasse beobachtet, die geringer als der theoretische Wert war. Einer der Gründe dafür kann die Tatsache sein, dass Polystyrol-Standards zur Kalibrierung des Ausschlusschromatographen verwendet wurden. Das NMR zeigte die erwartete Struktur.

Beispiel 13

In einem offenen Kolben wurde eine Lösung von 4,7 mol/l MMA in ODCB 6 Stunden lang bei 120 °C polymerisiert. $(\text{IBN})_3\text{NO}$ in einer Konzentration von 0,12 mol/l und CSA in einer Konzentration von 0,028 mol/l wurden verwendet. Das fertige Polymer wurde isoliert und analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M_n (Dalton)	D
0	1,0	---	
15	55,7	3300	1,4
30	75,0	3335	1,4
45	81,1	3330	1,4
60	84,3	3260	1,4
75	86,2	3250	1,5
90	87,4	3190	1,5
105	88,0	3200	1,5
120	88,4	3240	1,5
240	89,9	3040	1,5
300	91,3	3030	1,5
360	91,3	3050	1,5

Die Ergebnisse waren mit denjenigen des vorhergehenden Beispiels vergleichbar.

Beispiele 14 bis 18 und Vergleichsbeispiele I und J

Beispiel 4 wurde unter Verwendung von Butylacrylat (BA) anstelle von Styrol und einer Polymerisationstemperatur von 120 °C wiederholt. CSA wurde in einer Konzentration von 0,05 mol/l in allen Beispielen, außer den Beispielen 14 und 16, verwendet. Nach sechstündiger Polymerisationszeit wurde folgendes erhalten:

Versuch	Initier	M_{th} (Dalton)	M_n (Dalton)	Umwandlung (% w/w)	D
14	(IBN) ₃ NO	6432	6470	99,7	2,4
15	(IBN) ₃ NO	6184	6100	99,7	2,4
16	(MBN) ₃ NO	6066	5474	99,7	8,1
17	(MBN) ₃ NO	5926	5426	99,7	8,6
18	(IBN) ₂ ArNO	6531	53 000	43,5	4,7
I	keiner	—	200 000	44,6	2,8
J	Cumyl-TEMPO	5766	68 900	16,6	2,2

Diese Versuche zeigen, dass Butylacrylat auch auf wirksame Weise polymerisiert werden kann.

Beispiele 19 und 20

In den Beispielen 19 und 20 wurde Isopren in ODCB (4,87 mol/l) unter Verwendung von 0,123 mol/l (IBN)₃NO bzw. (MBN)₃NO ($M_{th} = 2700$) gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 4 polymerisiert, außer dass die Polymerisationstemperatur 130 °C betrug. Zu bestimmten Intervallen wurde der Inhalt eines Rohrs analysiert, wobei sich die folgenden Ergebnisse ergaben:

Beispiel 19

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M_n (Dalton)	D
60	26,3	4850	1,5
120	30,1	4850	1,6
180	36,3	4880	1,7
240	46,4	4930	1,7
300	52,1	4800	1,7
360	55,8	4860	1,7

Beispiel 20

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M_n (Dalton)	D
60	27,5	31 200	1,5
120	38,1	3180	1,6
180	49,4	3330	1,7
240	59,2	3320	1,7
300	64,2	3470	1,7
360	68,6	3460	1,7

Diese Versuche zeigen, dass Isopren auch auf wirksame Weise polymerisiert werden kann.

Beispiele 21 bis 28

Unter Verwendung von Pyrex-Rohren wurde Styrol (4,12 mol/l) in ODCB 6 Stunden lang unter Verwendung von 0,12 mol/l $(IBN)_3NO$ ($M_{th} = 3550$) - wie im Beispiel 4 beschrieben ist - bei einer in der folgenden Tabelle angegebenen Temperatur polymerisiert. In den Beispielen 21 bis 24 wurde kein CSA verwendet, während in den Beispielen 25 bis 28 die Konzentration von CSA 0,027 mol/l betrug.

Beispiel	Temperatur (°C)	Umwandlung (%)	M _n (Dalton)
21	80	<1	950
22	100	4,5	1050
23	120	41,2	3000
24	150	99,0	3390
25	80	<1	1000
26	100	4,6	970
27	120	36,3	2780
28	150	98,0	2280

Die Wiederholung dieser Versuche mit (MBN)₃NO ergab vergleichbare Ergebnisse, außer dass größere Polymerisationsraten beobachtet wurden.

Beispiele 29 bis 31 und Vergleichsbeispiel K

In diesen Beispielen wurde die Leistungsfähigkeit von Initern in einer Polymerisation zur Herstellung fester Acrylharze untersucht. Zu diesem Zweck wurde unter Verwendung eines Glasrührreaktors, der mit einem Kühler versehen ist, eine Mischung, bestehend aus 40 g Butylacrylat, 28 g Hydroxyethylmethacrylat, 20 g Styrol, 10 g Methylmethacrylat, 2 g Maleinsäureanhydrid und 21,4 Milliäquivalenten Initer oder 30,0 Milliäquivalenten tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Trigonox® 21) (siehe Tabelle), 4 Stunden lang in einer Stickstoffatmosphäre bei atmosphärischem Druck zu 40 g Lösungsmittel (siehe Tabelle) gegeben. Während der Zugabe wurde die Temperatur der Reaktionsmischung bei 126 °C oder 140 °C (siehe Tabelle) gehalten. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung weiterhin 1 Stunde lang bei der angegebenen Temperatur umgesetzt. Die folgenden Ergebnisse wurden nach der Analyse des Produkts erhalten:

Beispiel	Radikal- quelle	Reaktions- temperatur (°C)	Lösungs- mittel	Feststoffe (%)	M _n (Dalton)	Dispersität
29	(IBN) ₃ NO	126	nBuAc	66,0	4100	1,9
30	(IBN) ₃ NO	140	S-100	70,0	3000	2,1
31	(MBN) ₃ NO	140	S-100	70,9	2700	2,1
K	Trigonox 21	140	S-100	70,8	3200	2,1

nBuAc = n-Butylacetat

S-100 = Solvesso® 100

Die Initer gemäß der Erfindung ermöglichen die Herstellung eines Harzes mit hohem Feststoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen in guten Ausbeuten und mit einer Molmasse, die niedriger ist jene, die in konventionellen Verfahren beobachtet wird.

Beispiel 32

In einem offenen Kolben wurden 3,3 mol/l Styrol (18 g) in ODCB 6 Stunden lang bei 140 °C polymerisiert, wobei man 9 g des im Beispiel 3 erhaltenen Produkts als Initer und 0,027 mol/l CSA verwendete. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M _n (Dalton)	D
0	0	—	
45	14,8	8620	2,0
90	30,2	10 100	2,2
135	41,7	11 050	2,2
180	51,3	12 070	2,3
225	58,9	12 830	2,2
270	65,4	13 170	2,3
315	70,7	13 530	2,3
360	74,6	13 730	2,3

Die Charakterisierung des Polymers zeigte, dass das erwartete Produkt gebildet wurde.

Beispiel 33

Das vorhergehende Beispiel wurde wiederholt, außer dass der Initiator des Beispiels 3 durch den im Beispiel 13 erhaltenen Initiator ersetzt wurde, wobei sich folgendes ergab:

Zeit (min)	Umwandlung (% w/w)	M _n (Dalton)	D
0	1,2	3170	1,8
45	6,7	3590	2,1
90	12,7	4200	2,4
135	16,7	4650	2,5
180	21,3	5060	2,5
225	25,0	5320	2,6
270	27,4	5650	2,5
315	28,9	5930	2,5
360	31,2	6070	2,5

Wiederum wurde durch ^1H NMR gezeigt, dass das erwartete Polymer gebildet wurde.

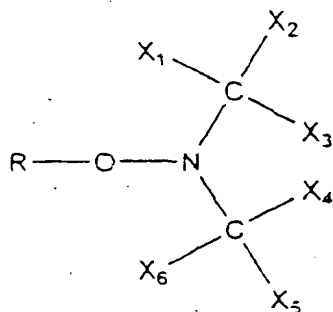
Anmeldungs-Nr. 97 910 285.2

WK

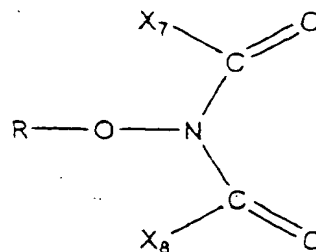
Veröffentlichungs-Nr.

Patentansprüche

1. Verfahren der pseudo-lebenden Polymerisation, in dem wenigstens eine NO-Verbindung, die wenigstens einen Rest gemäß den Formeln (I) oder (II):



I)



II)

aufweist, worin

- R eine Gruppe darstellt, die wenigstens ein Kohlenstoffatom aufweist und derartig ist, dass das Radikal R \cdot zur Initiierung der radikalischen Polymerisation ungesättigter Monomere befähigt ist;
- höchstens fünf der durch X₁-X₆ dargestellten Gruppen einander gleich sind oder unterschiedliche geradkettige oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte (Cyclo)-alkylgruppen sind, während zwei oder mehrere der Gruppen X₁-X₆ verbunden sein können, um cyclische Strukturen zu bilden;
- die komplementären Gruppen X₁ bis X₆ funktionelle Gruppen sind, die aus substituierten oder unsubstituierten Phenyl-,

Cyano-, Ether-, Hydroxy-, Nitro-, Dialkoxyphosphonyl- und Carbonyl-enthaltenden Gruppen ausgewählt sind, oder alternativ dazu $-CX_1X_2X_3$ und/oder $-CX_4X_5X_6$ eine Phenylgruppe darstellen;

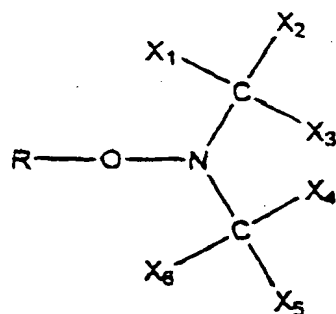
- X_7 und X_8 unabhängig voneinander aus Alkyl, Aryl, Alkaryl und Aralkyl ausgewählt sind, wobei X_7 gegebenenfalls mit X_8 verbunden ist, um überbrückte Strukturen zu bilden;

mit einer zu polymerisierenden, ethylenisch ungesättigten Monomierzusammensetzung kombiniert wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die komplementären, funktionellen Gruppen X_1 - X_6 Phenyl oder Cyano sind.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, worin zwei oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere entweder nacheinander oder gleichzeitig polymerisiert werden.
4. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigten Monomere aus Styrol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, Chloromethylstyrol, Acrylsäure, Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Estern der Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Estern der Maleinsäure, Fumarsäure, Estern der Fumarsäure, Acrylnitril, Vinylpyridin, Isopren, Butadien, Trienen, Styrolphosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Styrolphosphonsäureestern, Vinylphosphonsäureestern, Maleimiden, Citraconimiden, Itaconimiden, Vinylacetat, deren Derivaten und substituierten Analogen ausgewählt sind.
5. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktanten nicht solche Radikal-erzeugen-

de Spezies umfassen, die von einer oder mehreren NO-Verbindungen der Formeln I oder II verschieden sind.

6. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmasse (Molmassenverteilung) des sich ergebenden Polymers durch die Konzentration von Monomer und NO-Verbindung gesteuert wird.
7. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1-6, worin ein zusätzliches stabiles Radikal verwendet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin das stabile Radikal dem Stickstoffoxid ("nitroxide")-Radikal ähnlich ist, das gebildet wird, wenn eine oder mehrere der verwendeten NO-Verbindungen thermisch zersetzt werden.
9. (Block)(co)polymer, das durch irgendeines der Verfahren der Ansprüche 1 bis 8 erhältlich ist.
10. NO-Verbindung, die wenigstens einen Rest gemäß der Formel (I):



(I)

enthält, worin

- R eine Gruppe darstellt, die wenigstens ein Kohlenstoffatom aufweist und derartig ist, dass das Radikal R· zur Initiierung

der radikalischen Polymerisation ungesättigter Monomere befähigt ist;

- höchstens fünf der durch X_1 - X_6 dargestellten Gruppen einander gleich sind oder unterschiedliche geradkettige oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte (Cyclo)-alkylgruppen sind, während zwei oder mehrere der Gruppen verbunden sein können, um cyclische Strukturen zu bilden;
- die komplementären Gruppen X_1 bis X_6 funktionelle Gruppen sind, die aus substituierten oder unsubstituierten Phenyl-, Cyano-, Ether-, Hydroxy-, Nitro-, Dialkoxyposphonyl- und Carbonyl-enthaltenden Gruppen, wie Ester-, Carboxyalkyl-, Aldehyd-, Anhydrid- und Ketoalk(ar)yl-Gruppen ausgewählt sind, und
- R nicht polymer ist, wenn $-N(CX_1X_2X_3)CX_4X_5X_6$ 2,5-Dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidin-1- ist;

mit der Maßgabe, dass die NO-Verbindung nicht tris(2-Cyano-2-propyl)hydroxylamin, tris(2-Carboxyethyl-2-propyl)hydroxylamin, tris(1-Cyanocyclohexyl)hydroxylamin und/oder tris(2-Carboxymethyl-2-propyl)hydroxylamin ist.

11. NO-Verbindung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die komplementären Gruppen X aus substituierten oder unsubstituierten Phenyl-, Cyano-, Ether- und Carbonyl-enthaltenden Gruppen, wie Ester-, Anhydrid- und Ketoalk(ar)yl-Gruppen ausgewählt sind.
12. Recycling-Verfahren, in dem ein Polymer in Fragmente niedriger Molmasse überführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aus einem Verfahren der pseudo-lebenden Polymerisation gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 erhalten wird.

13. Recycling-Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verarbeitungstemperatur unterhalb von 300 °C liegt.

... RI AMK (USPTO)